

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-157677

(43)Date of publication of application : 18.06.1996

(51)Int.Cl.

C08L 27/12
C08F210/00
C08F214/22
C08F214/26
C08F214/28
C08L 47/00
H01M 4/62

(21)Application number : 07-049108

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1995

(72)Inventor : NISHIMURA KOICHI
MAEDA KOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 06270739 Priority date : 07.10.1994 Priority country : JP

(54) BINDER FOR ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a binder for electrodes which comprises a hydrogenated diene polymer as homopolymer or random copolymer and a fluoropolymer and firmly adheres an active substance to the electrode substrate without deterioration in electrode characteristics.

CONSTITUTION: A hydrogenated product of less than 120 iodine value obtained by hydrogenating a homopolymer or a diene polymer comprising a random copolymer whose more than 70wt.% recurring unit is of a conjugated diene monomer, 10-70wt.% is of an unsaturated nitrile monomer or 10-70wt.% is of a vinyl aromatic monomer and/or a fluoropolymer of the formula (p), and (q) are each an integer more than 0; (r) and (s) are each a natural number; R1-R4 are each a ≤ 20 alkyl, H) are used to this binder for electrodes showing prolonged charge-discharge cycle life because the active substance firmly adheres to the electrodes, thus the elimination of the substance from the electrodes is inhibited and the deterioration by the electrodes can be suppressed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157677

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L G B			
C 0 8 F 210/00	M J J			
	214/22	M K M		
	214/26	M K Q		
	214/28	M K R		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-49108	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)2月14日	(72) 発明者	西村 浩一 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社総合開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平6-20739	(72) 発明者	前田 耕一郎 神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日 本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32) 優先日	平6(1994)10月7日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

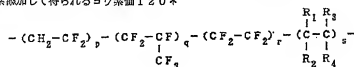
(54) 【発明の名称】 電極用バインダー

(57) 【要約】

* 以下の水素添加物および/または一般式1

【構成】 ホモポリマーまたはランダム共重合体である
ジエン系重合体を水素添加して得られるヨウ素価120*

【化1】



(式中のpおよびqは0以上の整数、rおよびsは自然数を表し、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子を表す。) で表されるフッ素系重合体から成る電極用バインダーで電極基材(例えば、Niメッシュ板)と活物質(例えば、水素吸蔵合

金LaNi₅)を密着させた電極を得る。

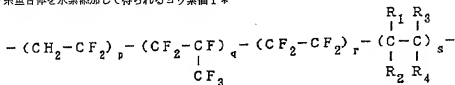
【効果】 電極基材と活物質が強固に密着されるため、活物質が電極から脱離しにくく、電極の機能が低下しにくく、そのため、充放電サイクル寿命が長い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホモポリマーまたはランダム共重合体であるジエン系重合体を水素添加して得られるヨウ素価1*

* 20以下の水素添加物および/または一般式1

【化1】



(式中のpおよびqは0以上の整数、rおよびsは自然数を表し、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子を表す。)で表されるフッ素系重合体から成る電極用バインダー。

【請求項2】 一般式1で表されるフッ素系重合体が式中のpが自然数である請求項1記載の電極用バインダー。

【請求項3】 ジエン系重合体が、その繰返し構造単位の70重量%以上が共役ジエン系単量体に由来するものである請求項1または2記載の電極用バインダー。

【請求項4】 ジエン系重合体が、その繰返し構造単位の10~70重量%が不飽和ニトリル系単量体に由来する不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体である請求項1または2記載の電極用バインダー。

【請求項5】 ジエン系重合体が、その繰返し構造単位の10~70重量%がビニル芳香族系単量体に由来するビニル芳香族-共役ジエン系共重合体である請求項1または2記載の電極用バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電極用バインダーに関し、詳しくは、充放電サイクル寿命の長い電池に適した電極用バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達に従い、小型で軽量、かつ、エネルギー密度が高く、さらに充放電サイクル寿命の長い電池が求められている。そのような電池として、Ni-H電池などが知られているが、さらに充放電サイクル寿命を長くすることが求められている。

【0003】 電池の充放電サイクル寿命は様々な原因によって決まるが、その一つに電極からの活物質の脱離しやすいかどうか、すなわち、活物質と電極基材の密着性がある。活物質は、化学変化を起こしたり、結晶構造が変化したりすることにより、充放電の度に膨潤・収縮して体積が変化する。この体積変化により活物質が電極基材から脱離するに従い、電極が機能にくくなり、電池の性能は低下する。すなわち、活物質と電極基材の密着性が悪いと電池は充放電サイクル寿命が短くなる。

【0004】 活物質と電極基材を密着させるために、一般的には、ポリテトラフルオロエチレンやポリビニリデンフルオライドなどのフッ素樹脂をバインダーとして用いる。しかし、フッ素樹脂は弾性率が高く、活物質の膨潤・収縮により活物質を密着させておけず、充放電サイクルを繰り返すに従って、活物質を脱離させ、電池の性能低下を招くという問題があった。そこで、ヘキサフルオロプロピレンとビニリデンフルオライドの共重合体などのフッ素ゴムをバインダーとして用いる方法が提案されている(特開平4-95363号公報など)が、しかし、フッ素ゴムにしろ従来用いられていたフッ素樹脂にしろ、それ自体がLiイオン電池の電解液として用いられるプロピレンカーボネートに溶解したり、膨潤したりするため、活物質が脱離しやすく、活物質と電極基材の密着性が十分に改善されなかった。

【0005】 そのほかに、ステレン-エチレン-ブタジエン-スチレン-ブロック共重合体を電極用バインダーとして用いる方法(特開平1-248472号公報)、ステレン-ブタジエン-ブロック共重合体を電極用バインダーとして用いる方法(特開平4-342966号公報)などが提案されているが、前者は低温でのバインダーの接着性が悪いため充放電低下率が大きくなるという問題があり、後者は高温下では水素添加され、水素添加が安定するまでにバインダーの接着性が大きく低下し、安定するまでの充放電低下率が大きいため、一定の電圧を供給することが困難であるという問題があった。

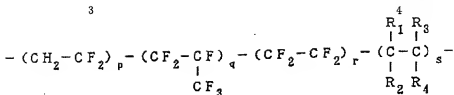
【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、充放電サイクル寿命の長い電池の開発を目指して鋭意努力の結果、特定の構造を有する重合体をバインダーに用いることにより、活物質と電極を強固に密着させることができることを見出し、本発明を完成させるにいたった。

【0007】

【課題を解決する手段】 かくして本発明によれば、ホモポリマーまたはランダム共重合体であるジエン系重合体を水素添加して得られるヨウ素価120以下の水素添加物および/または一般式1

【化2】



(式中のpおよびqは0以上の整数、rおよびsは自然数を表し、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子を表す。)で表されるフッ素系重合体から成る電極用バインダーから成る電極用

【0008】(ジエン系重合体水素添加物)本発明のジエン系重合体水素添加物は、ジエン系重合体をヨウ素価120以下に水素添加したものである。

【0009】本発明に用いるジエン系重合体は、その繰返し構造単位の30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上が共役ジエン系単体由来するものであり、ジエン系単体由来の割合が多くなるにつれて、電極用バインダーに用いると活物質と電極基板の密着性が向上する。ホモポリマーまたはランダム共重合体であり、ブロック共重合体は含まれない。

【0010】共役ジエン類としては、具体的には、1、3-ブタジエン、2、3-ジメチルブタジエン、イソプレン、1、3-ペンタジエンなどが挙げられる。強度の点から、共役ジエン類由来繰返し構造単位中の1、3-ブタジエン由来繰返し構造単位の割合が多いことが好ましく、具体的には50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上が特に好ましい。重合方法は特に限定されず、通常のジエン系単体の重合方法を用いればよい。

【0011】ジエン系重合体としては、その繰返し構造単位の70重量%以上が共役ジエン系単体由来するもの、その繰返し構造単位の10重量%以上70重量%以下が不飽和ニトリル系単体由来する不飽和ニトリル共役ジエン系共重合体、またはその繰返し構造単位の10重量%以上70重量%以下がビニル芳香族系単体由来するビニル芳香族共役ジエン系共重合体が好ましい。これらの重合体の水素添加物は接着性に優れ、充放電低下率が小さくなる。

【0012】繰返し構造単位の70重量%以上が共役ジエン系単体由来するジエン系重合体としては、繰返し構造単位の80重量%以上の共役ジエン系単体由来するものが好ましく、繰返し構造単位の90重量%以上が共役ジエン系単体由来するものがより好ましい。共役ジエン系単体由来する繰返し構造単位が少なすぎると通常は非水系電解液に対して溶解しやすくなる。強アルカリ性電解液に対しては劣化しやすくなり、活物質が電極から脱離しやすくなるという問題がある。

【0013】繰返し構造単位の10重量%以上70重量%以下が不飽和ニトリル系単体由来する不飽和ニトリル共役ジエン系共重合体の製造に用いる不飽和ニトリル系単体としては、エチレン系不飽和ニトリルが好ましく、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-クロロアクリロニトリルなどが例示される。共重合体中、繰返し構造単位の12重量%以上、55重量%以下、好ましくは45重量%以下が不飽和ニトリル系単体由来するものは、共役ジエン系単体由来する繰返し構造単位が少なくても、特に活物質が脱離しにくい。

【0014】繰返し構造単位の10重量%以上70重量%以下がビニル芳香族系単体由来するビニル芳香族共役ジエン系共重合体の製造に用いるビニル芳香族系単体としては、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルピリジン、o-トリフルオロメチルスチレン、p-トリフルオロメチルスチレン、ペンタフルオロ安息香酸ビニルなどが例示される。共重合体中、繰返し構造単位の10重量%以上、好ましくは15重量%以上、55重量%以下、好ましくは45重量%以下がビニル芳香族系単体由来するものは、共役ジエン系単体由来する繰返し構造単位が少なくても、特に活物質が脱離しにくい。

【0015】本発明の目的を損なわない範囲で、ジエン系単体と共重合可能な単体をさらにモノマーを用いてもよい。そのようなモノマーとしては、前述の不飽和ニトリル系単体やビニル芳香族系単体のほか、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸系単体；ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、3-(ジエチルアミノ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2、3-ビス(ジフルオロミノ)プロピルアクリレートなどのアミノ基含有不飽和カルボン酸エステル系単体；ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1、4-ヘキサジエンなど非共役ジエン系単体；などのほかに、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、ヘキサフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ノナフルオロペンチルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ペンタデカフルオロオクタヘキシルアクリレート、ヘプタデカフルオロノニルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ノナデカフルオロデシルアクリレート、トリフルオ

ロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプテチルメタクリレート、ペンタデカフルオロオクタフルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレートなどのフルオロアルキル基を有するアクリレート類やメタクリレート類；フルオロペンシルアクリレート、ジフルオロペンシルアクリレート、フルオロペンシルメタクリレート、ジフルオロペンシルメタクリレートなどのフッ素置換ペンシルアクリレート類やメタクリレート類；フルオロエチルビニルエーテル、フルオロプロピルビニルエーテル、トリフルオロメチルビニルエーテル、トリフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテルなどのフルオロアルキルビニルエーテル類；などやジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどのフッ素含有ビニル系単量体が挙げられる。

【0016】ジエン系重合体が、不飽和カルボン酸系単量体由来の繰り返し構造単位を0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1重量部以上、2.0重量部以下、好ましくは1.5重量部以下、より好ましくは1.0重量部以下含有するより接着性の強い重合体となり、活物質と電極基板の密着性がよく、活物質の脱離が起こり難くなる。また、ジエン系重合体が、アミノ基含有不飽和カルボン酸エステル系単量体由来の繰り返し構造単位を1.5重量部以上、好ましくは2.0重量部以上、より好ましくは2.5重量部以上、5.0重量部以下含有すると低温での活物質と電極基板の密着性がよく、低温で活物質の脱離が起こり難くなる。

【0017】ジエン系重合体としては、具体的には、ホモポリマーのほか、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-メチルアミノメチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-ジエチルアミノエチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-トリフルオロエチルアクリレート-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-スチレン共重合体など*

* などが例示される。

【0018】また、共重合体を得る場合には、アルキルチオ基を有するアルキルチオール化合物などを分子量調整剤として使用してもよい。

【0019】本発明に用いるジエン系重合体は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値で重量平均分子量50,000以上、好ましくは100,000以上、500,000以下、好ましくは300,000以下のものである。

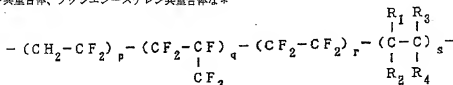
10 【0020】本発明においては、これらのジエン系重合体を、ヨウ素価120以下、好ましくは100以下、より好ましくは80以下に水素添加したもの電極用バインダーとして使用する。ヨウ素価が高すぎるとバインダーとして使用した場合には接着性の高いものが得られるが、高温下で主鎖が切断されるなどの原因により接着性が低下するため、活物質が電極から脱離しやすく、充放電低下率が大きくなり、一定の電圧を供給することが困難である。

20 【0021】水素添加方法は特に限定されず、通常の方法を用いることができる。例えば、ジエン系重合体の有機溶媒溶液にラネ-ニッケルやチタノ-セン系化合物、アルミニウム担持ニッケル触媒などの水素添加触媒の存在下に水素ガスと接触させて反応させればよい。また、ジエン系重合体を乳化重合した場合は、重合反応後に酢酸パラジウム等の水素添加触媒を加えて水性エマルジョン状態のまま、水素ガスと接触させて反応させることもできる。

30 【0022】本発明で用いる水素系添加物、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値で重量平均分子量50,000以上、好ましくは100,000以上、500,000以下、好ましくは300,000以下のものである。

【0023】(フッ素系重合体) 本発明に用いるフッ素系重合体は、一般式1

【化3】



(式中、pおよびqは0以上の整数で、rおよびsは自然数を表し、R¹、R²、R³、R⁴は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子、好ましくはR¹、R²、およびR³が水素、R⁴が水素またはメチル基を表す。)で表されるものである。好ましくは式中のpは自然数である。

【0024】フッ素系重合体は、(a) 1, 1-ニフッ化エチレン、(b) 1, 1, 2, 3, 3, 3-六フッ化

エチレン、(c) 1, 1, 2, 2-四フッ化エチレン、及び (d) 一般式2

【化4】



(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子、好ましくは R^1 、 R^2 、および R^3 が水素、 R^4 が水素またはメチル基を表す。)で表される単量体を、水性溶媒または有機溶媒中、過硫酸塩、過リソ酸塩などにより、公知の方法によって、重合温度40～140℃、重合圧力1.4～14MPa、重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤を用いて共重合することができる。この共重合体は、(a) 1, 1-二フッ化エチレンに由来する繰返し構造単位を好ましくは4モル%以上、より好ましくは10モル%以上、好ましくは75モル%以下、より好ましくは70モル%以下、(b) 1, 1, 2, 3, 3-六フッ化-1-プロピレンに由来する繰返し構造単位を好ましくは0モル%以上、より好ましくは15モル%以上、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、(c) 1, 1, 2, 2-四フッ化エチレンに由来する繰返し構造単位を好ましくは2モル%以上、より好ましくは4モル%以上、好ましくは60モル%以下、より好ましくは50モル%以下、(d) 一般式2で表される単量体に由来する繰返し構造単位を好ましくは2モル%以上、より好ましくは4モル%以上、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下含有して成る。また、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で重量平均分子量50, 000以上、好ましくは100, 000以上、500, 000以下、好ましくは300, 000以下のものである。重合後は、水系の分散状態で使用することも可能であり、また、凝固剤を添加するなどの公知の方法によって処理して固体としても使用可能である。

【0025】(電極用バインダー) 本発明の電極用バインダーは、ホモポリマーまたはランダム共重合体であるジエン系重合体のヨウ素値120以下の水素添加物および/または一般式1(式中のpおよびqは0以上の整数、rおよびsは自然数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子を表す。)で表されるフッ素系重合体から成る電極用バインダーから成る層を設け、その層の表面に活物質を密着させたものを電極として用いる。バインダーの具体的使用方法としては、バインダーと活物質を水や有機溶媒などを用いてスラリー状にして電極基材上に塗布し、溶媒を除去すればよい。製造プロセスの關係上、水などの水系溶媒はNi-H電池電極用バインダーに適用し、有機溶媒はLi電池、Liイオン電池などの電極用バインダーや有機電気二重層キャパシタの電極用バインダーに適用している。また、強度を改良するため、加硫剤などの架橋剤も活物質とともにスラリー状にし、塗布し、溶媒を除去した後、加熱することにより架橋させてもよい。

【0026】本発明のバインダーを用いた電極は、充電を行わない一次電池、充電して用いる二次電池のいずれ

にも使用可能であり、電池に限らず、同様の電極を用いる機器、例えば、有機電気二重層キャパシタにも用いることができる。本発明のバインダーは、二次電池の電極、特に、Ni-H電池、Li電池、Liイオン電池などの電極や、有機電気二重層キャパシタの電極に用いた場合に、電解質として用いられる塩リチウムカリウムの水酸化カリウム溶液や、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどの非水系電解質にバインダーが溶解したり、膨潤したりすることなく、また、充放電を繰り返しても、電極から活物質が脱離しにくく、そのため電極の機能低下が起こり難く、電池の充放電サイクル寿命が長くなるという効果がある。

【0027】(態様) 本発明の態様としては、(1) ホモポリマーまたはランダム共重合体であるジエン系重合体のヨウ素値120以下の水素添加物および/または一般式1(式中のpおよびqは0以上の整数、rおよびsは自然数を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ炭素数2以下のアルキル基または水素原子を表す。)で表されるフッ素系重合体から成る電極用バインダー、(2) フッ素系重合体が一般式中のpが自然数である(1)記載の電極用バインダー、(3) フッ素系重合体が(a) 1, 1-二フッ化エチレンに由来する繰返し構造単位を4～75モル%、(b) 1, 1, 2, 3, 3-六フッ化-1-プロピレンに由来する繰返し構造単位を好ましくは0～40モル% (c) 1, 1, 2, 2-四フッ化エチレンに由来する繰返し構造単位を2～60モル%、(d) 一般式2で表される単量体に由来する繰返し構造単位を好ましくは2～35モル%である(1)～(2)記載の電極用バインダー、(4) フッ素系重合体がゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で重量平均分子量50, 000～500, 000のものである(1)～(3)記載の電極用バインダー、(5) ジエン系重合体がジエン系単量体由来の繰返し構造単位を30重量%以上含有するものである(1)～(4)記載の電極用バインダー、(6) ジエン系重合体がジエン系単量体由来の繰返し構造単位中50重量%以上が共役ジエン系単量体由来のものである(1)～(5)記載の電極用バインダー、(7) ジエン系重合体が共役ジエン系単量体由来繰返し構造単位中50重量%以上が1, 3-ブタジエン由来のものである(1)～(6)記載の電極用バインダー、(8) ジエン系重合体が繰返し構造単位の70重量%以上が共役ジエン系単量体由来のものである(1)～(7)記載の電極用バインダー、(9) ジエン系重合体が繰返し構造単位の10～70重量%が不飽和ニトリル系単量体に由来する不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体である請求項1または(1)～(4)記載の電極用バインダー、(10) 不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合体が繰返し構造単位の12～55重量部が不飽和ニトリル系単量体由来のものである(9)記載の電極用バイン

一、(11) 不飽和ニトリル系単量体がエチレン系不飽和ニトリルである(9)～(10)記載の電極用バインダー、(11) ジエン系重合体が繰り返し構造単位の10～70重量%以上がビニル芳香族系単量体由来するビニル芳香族-共役ジエン系共重合体である(1)～(4)記載の電極用バインダー、(12) ビニル芳香族-共役ジエン系共重合体が繰り返し構造単位の15～55重量部がビニル芳香族系単量体由来のものである(9)記載の電極用バインダー、(13) ジエン系重合体がゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによるポリスチレン換算値で重量平均分子量50,000～500,000のものである(1)～(13)記載の電極用バインダー、などが例示される。

【0028】

【発明の効果】本発明の電極用バインダーを用いて電極基材と活物質を密着させたものを電極として用いた電池は、電極基材と活物質が強固に密着し、活物質が電極から脱離しにくく、電極の機能が低下しにくく、充放電サイクル寿命が長い。

【0029】

【実施例】以下に参考例、実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィによりポリスチレン換算値として測定した重量平均分子量で表す。

【0030】実施例1

通常の乳化重合により調製した本発明に用いる重合体8種をそれぞれメチルイソブチルケトンに溶解し、Pd/シリカ触媒を用いて耐圧容器内で各重合体中のブタジエン単位部分を水素添加した。これらの水素添加物8種の繰り返し構造単位の割合は表1の通りであり、これらは、本発明の電極用バインダーとして使用できるものである。

【0031】電極基材(Niメッシュ板)に、活物質(水素吸蔵合金LaNi₅)90重量部、加硫剤(Mo n t e c a t i n i 社製、ペルキシモンF40)含有水素添加物(各水素添加物100重量部に加硫剤5重量部を添加)10重量部、100重量部のメチルエチルケト

ンからなるスラリーを0.1mm塗布し、70℃、0.1torr以下で50時間真空乾燥し、150℃、30kgf/cm²で20分間プレスしたものを電極とした。この電極を負電極、水酸化ニッケル電極を正電極として、それぞれにNiのリード線を溶接し、6規定の水酸化カリウム水溶液を電解液として、セパレーターを組み合わせて電池を製作し、その放電容量を、25℃、0.1CAで充放電を行い測定した。1回目の放電容量に対する50サイクル充放電した後の放電容量の低下を放電容量低下率として表1に示す。

【0032】比較例1

実施例1と同様に表1に示す割合で繰り返し構造単位を有する重合体水素添加物を得、電池を製造して測定した放電容量低下率を表1に示す。

【0033】実施例2

通常の溶液重合により調製した本発明に用いる重合体をシクロヘキサンに溶解し、ラネーN1触媒を用いて耐圧容器内で各重合体中のブタジエン単位部分を水素添加した。これらの水素添加物2種の繰り返し構造単位の割合は表1の通りであり、これらは、本発明の電極用バインダーとして使用できるものである。

【0034】水素添加物としてこの2種の水素添加物を用いて実施例1と同様に負電極を製造、電池を製作、測定した放電容量低下率を表1に示す。なお、1部の樹脂については、25℃の代わりに0℃でも充放電を行い、放電容量低下率を測定した結果を表1に示す。

【0035】比較例2

実施例2と同様に表1に示す割合で繰り返し構造単位を有する重合体水素添加物を得、電池を製造して測定した放電容量低下率を表1に示す。なお、1部の樹脂については、25℃の代わりに0℃でも充放電を行い、放電容量低下率を測定した結果を表1に示す。なお、表1にR2-2として示した共重合体はブロック共重合体である。

【0036】

【表1】

表1

繰り返し構造単位 (重量%)	実 施 例 1								実施例 2	比 較 例 2					
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	2-1	R1-1	R2-1	R2-2	R2-3	R2-4	R2-5
ブタジエン由来 (水相)	10	5	5	10	10	5	5	5	5	50	50	5	50	—	65
ブタジエン由来 (水相)	75	58	58	30	30	40	45	95	55	25	20	55	50	—	10
アクリロ ニトリル由来	15	37	37	15	20	25	20	—	—	25	—	—	—	—	15
メタクリル酸由来	—	—	—	45	40	30	30	—	—	—	—	—	—	—	10
メタクリル酸由来	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
スチレン由来	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリメチルビニル由来	—	—	—	—	—	—	—	40	—	30	40	—	—	—	—
ヨウ素価	57	24	24	57	57	24	24	24	24	240	240	24	240	0	312
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	12	10	15	8	9	13	11	12	25	8	20	18	25	—	28
充放電低下率 (25℃, %)	1	1	1	1	1	2	3	3	5	15	22	18	15	10	15
充放電低下率 (0℃, %)	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	25	—	—	—

【0037】 参考例1

攪拌装置を備えた内容積4リットルの耐圧反応装置に軟水2500ミリリットル、パーフロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、内部空間を窒素ガスで十分に置換した後、真空にした。次に、反応装置を、1, 1-ニフ化エチレン43モル%、1, 1, 2, 3, 3, 3-六フッ化-1-プロピレン45モル%、1, 1, 2, 2-四フッ化エチレン9モル%、エチレン3%から成る混合ガスで加圧し、温度85℃においてゲージ圧20kgf/cm²にした。さらに、連鎖移動剤としてC₆H₅I 2g、過硫酸アンモニウム5%水溶液50ミリリットルを圧入した後、放置し、反応による圧力降下によりゲージ圧17kgf/cm²になった時点で、1, 1-ニフ化エチレン61モル%、1, 1, 2, 3, 3, 3-六フッ化-1-プロピレン21モル%、1, 1, 2, 2-四フッ化エチレン8モル%、エチレン10モル%から成る混合ガスを加えてゲージ圧20kgf/cm²にし、そのまま圧力が維持されるように混合ガスを供給し続けた。

【0038】 過硫酸アンモニウム水溶液を圧入してから約100分後に、反応装置を室温まで冷却し、反応液を取り出し、硫酸アルミニウム水溶液を加えて、ラテックス・ポリマーを凝集・分離し、水で洗浄し、60℃で一昼夜真空乾燥し、ポリマー約1100gを得た。

【0039】 分析したところ、このポリマーは、1, 1-ニフ化エチレンに由来する繰り返し構造単位63モル%、1, 1, 2, 3, 3, 3-六フッ化-1-プロピレンに由来する繰り返し構造単位22モル%、1, 1, 2, 2-四フッ化エチレンに由来する繰り返し構造単位

8モル%、エチレンに由来する繰り返し構造単位7モル%からなり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算値で重量平均分子量180,000であった。このポリマーは本発明の電極用バインダーとして使用できるものである。

【0040】 実施例3

参考例1で得たポリマー1重量部をメチルイソブチルケトン10重量部に溶解し、活物質(LiCoO₂)10重量部を加えて、スラリーにし、0.1mmの厚さに電極基材(アルミニウム板)に塗布し、70℃、0.1torrで、50時間乾燥後、150℃、40kgf/cm²、10分間プレスした。これを25℃に保持されたプロピレンカーボネート中に浸漬し、48時間放置したが変化は認められなかった。

【0041】 N-メチルピロリドンとメチルイソブチルケトンの等重量混合溶媒に参考例1で得たポリマーを溶解して10重量%の濃度の溶液を調製した。この溶液100重量部に活物質(LiCoO₂)10重量部、アセチレンブラック5重量部、加硫剤(ペルキンシモンF40)0.5重量部を混合したスラリーを、1.0mmの厚さに電極基材(アルミニウム板)に塗布し、70℃、0.1torrで50時間乾燥し、150℃、40kgf/cm²、20分間プレスして正電極とした。

【0042】 黒鉛100重量部とポリビニルピロリドンフルオライド(アルドリッチ社製)10重量部にN-メチルピロリドン100重量部を加えてスラリーとし、0.1mmの厚さに電極基材(銅箔)に塗布し、70℃、0.1torrで、50時間乾燥後、150℃、50kgf/cm²、30分間プレスして負電極とした。